

JP2000-317262A

[Claim 6]

A desulfurized wastewater treatment method as
5 claimed in claim 1 or 2, wherein

said solid-liquid separation is a precise
membrane separation.

[Claim 7]

A desulfurized wastewater treatment method as
10 claimed in claim 6, wherein

the filtrated liquid is air-agitated in said
membrane separation.

TREATMENT OF FLUE GAS DESULFURIZED WASTE WATER

Publication number: JP2000317262

Publication date: 2000-11-21

Inventor: YOSHIOKA ATSUSHI; IWASHITA KOICHIRO; OCHI EIJI; SHINODA TAKEO; OKINO SUSUMU; KAMIYOSHI HIDEKI; BABA HIROSHI; ITO TETSUYA

Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Classification:

- International: B01D53/50; B01D53/34; B01D53/48; B01D53/77; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/64; C02F1/72; B01D53/50; B01D53/34; B01D53/48; B01D53/77; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/62; C02F1/72; (IPC1-7): B01D53/50; B01D53/34; B01D53/77; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/64; C02F1/72

- European:

Application number: JP19990135279 19990517

Priority number(s): JP19990135279 19990517

Also published as:



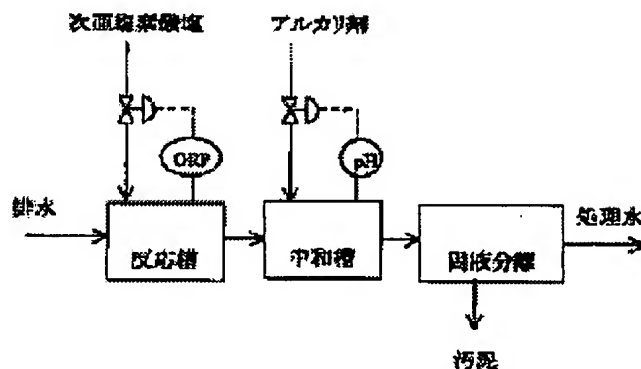
CN1698930 (

Report a data error h

Abstract of JP2000317262

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove manganese and heavy metals with a simple device by adding hypochlorite to the desulfurized waste water discharged from a wet flue gas desulfurizing device for absorbing/separating sulfur oxide in combustion waste gas by wet lime-gypsum method and then adjusting the waste water to a specified pH and subjecting the waste water to a solid-liq. separation.

SOLUTION: At the time of treating the desulfurizing waste water, the desulfurized waste water is first introduced into a reactor, and the hypochlorite is added to the desulfurized waste water and mixed. At this time, the hypochlorite is added so that the oxidation-reduction potential of the reactor is ≥ 600 mV, preferably 700-900 mV. Then the reaction liq. in the reactor is introduced into a neutralization tank and an alkali agent is added to adjust the pH to 7-9.5. Manganese ions are converted to manganese dioxide by the addition of the alkali and precipitated as an insoluble solid. Then the reaction liq. in the neutralization tank is introduced into a solid-liq. separation device, and supernatant liq. is discharged to the outside of system as treated liq. and the solid containing the precipitated manganese dioxide is discharged as sludge.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-317262

(P2000-317262A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 0 1 D 53/50		B 0 1 D 53/34	1 2 5 R 4 D 0 0 2
53/77		C 0 2 F 1/42	H 4 D 0 0 6
53/34	Z A B	1/44	E 4 D 0 2 5
C 0 2 F 1/42		1/64	Z 4 D 0 3 8
1/44		1/72	Z 4 D 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-135279

(22) 出願日 平成11年5月17日 (1999. 5. 17)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 吉岡 篤

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 岩下 浩一郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74) 代理人 100060069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

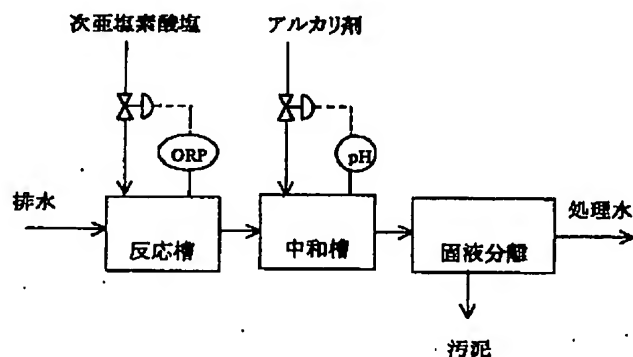
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排煙脱硫排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 脱硫排水中のマンガンを、中性領域で除去する。

【解決手段】 燃焼排ガス中の酸化硫黄を湿式石灰-石膏法により吸収、分離する湿式排煙脱硫装置から排出される排水を処理する方法において、脱硫排水の次亜塩素酸塩を添加したのち、中性～弱アルカリ性領域に pH 調整して固液分離する、あるいは、pH 調整後、亜硫酸または重亜硫酸塩と重金属キレート剤を添加して固液分離する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃焼排ガス中の酸化硫黄を湿式石灰—石膏法により吸収、分離する湿式排煙脱硫装置から排出される排水を処理する方法において、該排水に次亜塩素酸塩を添加したのち、pH7～9.5に調整し、固液分離することを特徴とする脱硫排水の処理方法。

【請求項 2】 燃焼排ガス中の酸化硫黄を湿式石灰—石膏法により吸収、分離する湿式排煙脱硫装置から排出される排水を処理する方法において、該排水に次亜塩素酸塩を添加したのち、pH7～9.5に調整し、亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、および重金属キレート剤を添加して、固液分離することを特徴とする脱硫排水の処理方法。

【請求項 3】 酸化還元電位が600mV以上となるように、上記次亜塩素酸塩を添加する請求項 1 又は 2 に記載の脱硫排水の処理方法。

【請求項 4】 酸化還元電位が200mV以上となるように、上記亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩を添加する請求項 2 に記載の脱硫排水の処理方法。

【請求項 5】 上記亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩を添加した液を、空気攪拌する請求項 2 および 4 に記載の脱硫排水の処理方法。

【請求項 6】 上記固液分離が精密膜分離である請求項 1 又は 2 に記載の脱硫排水の処理方法。

【請求項 7】 上記膜分離において、被ろ過液を空気攪拌する請求項 6 に記載の脱硫排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃焼排ガス中の酸化硫黄ガスを湿式石灰—石膏法、特にスート混合型脱硫処理するときに排出される排水を、無公害化処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石炭等を燃料とする燃焼排ガスは、石灰—石膏法による脱硫装置で処理され、重金属例えばマンガン、カドミウム等を含む排水が排出される。従来、脱硫排水の重金属類、特にマンガンの除去方法として、アルカリ性領域で処理する方法がある。すなわち pH を 10 以上に調整して、水酸化マンガンの沈殿させる方法である。これによって処理水中のマンガニオンは、10mg/L 以下となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法では、脱硫排水中のマグネシウムが水酸化マグネシウムとなって析出し、多量の汚泥が発生するため、汚泥処理装置が大きくなるという問題がある。またこの処理水の pH が高いため、下流側でさらにフッ素等の汚濁物質を処理したり、放流規制値を満たすために、pH を中性付近まで下げる必要があり、そのランニングコストが増加するという問題がある。本発明は、上記従来法の問題点を

解決しながら、脱硫排水中の重金属類、特にマンガンを除去することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的達成のため、本発明者らは、燃焼排ガス中の酸化硫黄を湿式石灰—石膏法により吸収、分離する湿式排煙脱硫装置から排出される脱硫排水に、次亜塩素酸塩を添加したのち、pH7～9.5に調整し、固液分離することを特徴とする脱硫排水の処理方法を開発した。また脱硫排水に次亜塩素酸塩を添加したのち、pH7～9.5に調整し、亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、および重金属キレート剤を添加して、固液分離することを特徴とする脱硫排水の処理方法を開発した。本発明の方法において、次亜塩素酸塩は、酸化還元電位が600mV以上となるよう添加することが好ましい。また亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩は、酸化還元電位が200mV以上となるように添加することが、好ましい。本発明の方法において、亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩を添加した液を、空気攪拌することができる。また固液分離法として精密膜分離法を使用することもできる。精密膜分離において、被ろ過液を空気攪拌することが好ましい。

【0005】 本発明によると、燃焼排ガス中の酸化硫黄を湿式石灰—石膏法により吸収、分離する湿式排煙脱硫装置から排出される排水だけでなく、重金属類、特にマンガンを含む排水等を処理することができる。本発明の排水処理方法では、簡便な装置を用いて、効率よくマンガンの濃度が低く安定して得られる。また、マグネシウムイオンが水酸化マグネシウムにならない pH9.5 以下、例えば、pH7～9.5 の中性または弱アルカリ性環境下で行うため、汚泥発生量が少なく、経済的である。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に係る方法を実施するための一例について、図1を参照しながら説明する。なお、本発明はこの実施例に限定するものではない。本発明では、脱硫排水に次亜塩素酸塩を添加したのち、pH7～9.5に調整し、固液分離することによって、脱硫排水中のマンガンを除去する。本発明の脱硫排水の処理方法では、まず反応槽に導入した排水に次亜塩素酸塩を添加して混合する。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、サラシ粉等を使用できるが、取扱いの面から次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

【0007】 脱硫排水の pH は通常酸性領域で、排水中に有機物等の被酸化性物質がある場合には、次亜塩素酸塩と混合すると、その酸化により次亜塩素酸塩が消費される。そのため、被酸化性物質とマンガニオンの酸化に必要なものとして、次亜塩素酸塩は、反応槽の酸化還元電位が600mV以上、好ましくは700～900mV となるように添加する。酸化還元電位がこれよりも低け

ればマンガンイオンの酸化が不充分であり、これよりも高ければ次亜塩素酸塩の添加量が過剰となり、薬品消費量が增加するため好ましくない。

【0008】つぎに反応槽の反応液を中和槽に導入する。中和槽では、pHが7～9.5となるようにアルカリ剤が添加される。アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等を使用することができる。このうち、水酸化カルシウムは汚泥量が増大し、水酸化カリウムは高価で不経済となるため、経済性、取扱いの利便性を考慮すると、水酸化ナトリウムが好ましい。中和槽では、アルカリ剤によりマンガンイオンが二酸化マンガンの不溶性固形分として析出してくる。しかし、中和槽ではpH7～9.5に調整するため、水酸化マグネシウムは析出しない。

【0009】つぎに中和槽反応液を固液分離に導入する。固液分離手段としては、従来の凝集沈殿法が使用でき、この場合は中和槽出口の反応液に高分子凝集剤を添加して（図示せず）、凝集フロックを形成して沈殿しやすくすることが好ましい。沈殿槽の上澄水は処理水として系外に排出し、沈降した二酸化マンガンを含む固形物は汚泥として排出する。なお処理水には、未反応の次亜塩素酸塩が残留する場合があるため、処理水に亜硫酸塩または重亜硫酸塩を添加して、残留塩素を除去することが好ましい。図1の方法は、マンガン以外の重金属濃度が問題とならない脱硫排水の場合に適用できる。図中のORPは酸化還元電位の測定手段、pHはpHの測定手段を示す。

【0010】本発明を実施するための他の一例を図2に示す。この方法では、まず反応槽に導入した排水に次亜塩素酸塩を添加して混合する。この場合も、図1に示す方法と同様、反応槽の酸化還元電位が600mV以上、好ましくは700～900mVとなるように添加する。つぎに反応槽の反応液を中和槽に導入する。その際、反応槽から中和槽への導入管にアルカリ剤を注入したのち、中和槽に亜硫酸塩または重亜硫酸塩を添加する。これによって、マンガンイオンは二酸化マンガンの不溶性固形分として析出すると同時に、過剰の次亜塩素酸塩が還元される。

【0011】アルカリ剤の添加量は、中和槽のpHが7～9.5となるように調整される。この場合、水酸化マグネシウムは析出しない。また、亜硫酸塩または重亜硫酸塩は、中和槽の酸化還元電位が200mV以上、好ましくは300～400mVとなるように添加する。酸化還元電位がこの範囲よりも低ければ、不溶化した二酸化マンガンを再溶出する。さらに薬品消費量が增加するだけでなく、過剰の亜硫酸イオンがCODとして検出されるため好ましくない。

【0012】なお中和槽内を空気攪拌することができる。それによって、過剰の亜硫酸イオンは、供給された空気によって酸化され、硫酸イオンとなる。さらに酸化

還元電位がこの範囲よりも高ければ、未反応の次亜塩素酸塩（残留塩素）が残留している場合があり、後段の処理工程（例えばマンガン以外の重金属の除去性能、固液分離法で使用する分離膜、フッ素除去用のイオン交換樹脂、COD除去用活性炭の耐久性）に影響を及ぼすため、好ましくない。なお亜硫酸塩または重亜硫酸塩には、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム等だけでなく、酸化硫黄を含む除塵した燃焼排ガス等も使用できるが、取扱いの利便性から、亜硫酸ナトリウムまたは重亜硫酸ナトリウムが好ましい。

【0013】つぎに中和槽の反応液を固液分離に導入する。その際、固液分離に到る途中の管路内もしくは固液分離内で重金属キレート剤を添加する。これによって、マンガン以外の重金属を固形分として析出することができる。因みに未反応次亜塩素酸塩が残留する場合、重金属キレート剤による重金属の除去能力が阻害されるため、前段の中和槽において、過剰の次亜塩素酸塩を除去しておくことが不可欠である。固液分離手段としては、従来の凝集沈殿法のほか、膜分離法が使用できる。凝集沈殿法では、中和槽出口の反応液に高分子凝集剤を添加して（図示せず）、凝集フロックを形成して沈殿しやすくすることが好ましい。沈殿槽の上澄水は処理水として系外に排出し、沈降した二酸化マンガンの固形物および重金属を含む固形物は汚泥として排出する。

【0014】また固液分離法として膜分離を使用するとき、膜劣化の防止を要する場合があるため、前段の中和槽で未反応の次亜塩素酸塩を除去しておくことが好ましい。なお分離膜は、チューブラ型、浸漬型の精密ろ過（MF）膜が使用できる。膜分離を使用する場合、膜透過液は処理水として系外に排出し、濃縮された二酸化マンガンの固形物および重金属を含む固形物は汚泥として排出する。図2の方法は、マンガン以外の重金属、特にカドミウムが共存する脱硫排水の場合に適用できる。

【0015】本発明に係る方法を実施するためのさらに他の一例を図3に示す。この方法では、まず反応槽に導入した排水に次亜塩素酸塩を添加して混合する。この場合も、図1および2に示す方法と同様、反応槽の酸化還元電位が600mV以上、好ましくは700～900mVとなるように添加する。さらに反応槽のpHが7～9.5となるようにアルカリ剤を注入して調整する。これによって、脱硫排水中のマンガンイオンが二酸化マンガンの不溶性固形分として析出する。図1および2と同様、水酸化マグネシウムは析出しない。

【0016】つぎに反応槽の反応液を中和槽に導入する。中和槽では、その酸化還元電位が200mV以上、好ましくは300～400mVとなるように亜硫酸塩または重亜硫酸塩を添加する。この範囲であれば、二酸化マンガンを再溶解してマンガンイオンになることがない。さらに中和槽の反応液を固液分離槽に導入する。その際、固液分離槽に到る途中の管路内もしくは固液分離

10

20

30

40

50

槽内で重金属キレート剤を添加する。これによって、マンガン以外の重金属を固形分として不溶化することができる。

【0017】固液分離法として浸漬型精密ろ過（MF）膜分離法を使用する場合、分離膜の閉塞防止のため、分離膜の下部から攪拌用空気を供給し、固液分離槽内に水流を生じさせる。その際酸素が溶解するため、前段の中和槽で添加した亜硫酸塩が微量残存する場合は、亜硫酸イオンが酸化されて硫酸イオンとなり好ましい。膜透過液は処理水として系外に排出し、濃縮された二酸化マンガンおよび重金属を含む固形物は汚泥として排出する。図3の方法は、図2の方法と同様、マンガン以外の重金属、特にカドミウムが共存する脱硫排水の場合に適用できる。

【0018】

【実施例】（実施例1）ボイラ燃焼排ガスの脱硫装置から排出される排水として、下記の表1に示す水質を有する脱硫排水を、下記表2に示す処理条件下で、図1に示*

* すフローで処理した。そのときの処理水質と汚泥発生量を表2に示す。表2から、塩素注入量が50mg/L以上であれば、処理水マンガンイオン Mn^{2+} が10mg/L以下となった。

【0019】

【表1】

pH	5.9
Mn^{2+}	40mg/L
Cd^{2+}	0.5mg/L
SO_4^{2-}	<5mg/L
ORP	320mV

【0020】

【表2】

反応槽	塩素添加量(mg/L)	20	50	100
	ORP(mV)	450	600	780
中和槽	pH(-)	8	8	8
	ORP(mV)	430	580	750
	残留塩素(mg/L)	<0.05	12	17
処理水	Mn^{2+} (mg/L)	30	8	<1
汚泥量(mg/L)		10	45	60

【0021】（比較例1）表1に示す水質を有する脱硫排水を、水酸化ナトリウムでpH11に調整して、その上澄水をろ紙でろ過したものを処理水とした。その処理水のマンガンイオンは3.8mg/Lで、このときの汚泥発生量は約12000mg/Lであった。

【0022】（実施例2）実施例1と同様、表1に示す水質を有する脱硫排水を、下記表3に示す処理条件下で、図2に示すフローで処理した。そのときの処理水質

と汚泥発生量を表3に示す。表3から、処理水のマンガンイオンは1mg/L以下であったが、中和槽で残留塩素が存在するとカドミウムはまったく除去されず、残留塩素が存在しないか、亜硫酸イオンが過剰となる処理条件下で、カドミウムが除去された。

【0023】

【表3】

反 応 槽	塩素添加量(mg/L)	100	100	100
	ORP(mV)	780	780	780
中 和 槽	pH(-)	8	8	8
	重亜硫酸添加量(mg/L)	0	50	100
	ORP(mV)	750	350	200
	残留塩素(mg/L)	17	<0.05	<0.05
	残存 SO_3^{2-} (mg/L)	—	<1	<1
重金属キレート剤添加量(mg/L)		30	30	30
処 理 水	Mn^{2+} (mg/L)	<1	<1	<1
	Cd^{2+} (mg/L)	0.5	<0.1	<0.1
汚泥量(mg/L)		65	65	65

【0024】（実施例3）実施例1と同様、表1に示す水質を有する脱硫排水を、下記表4に示す処理条件下で、図3に示すフローで処理した。そのときの処理水質

と汚泥発生量を表4に示す。

【0025】

【表4】

反 応 槽	塩素添加量(mg/L)	100	100	100
	ORP(mV)	750	750	750
	pH(一)	9	9	9
中 和 槽	重亜硫酸添加量(mg/L)	0	50	100
	ORP(mV)	750	350	170
	残留塩素(mg/L)	17	<0.05	<0.05
	残存 SO_3^{2-} (mg/L)	—	<1	7
重金属キレート剤添加量(mg/L)		30	30	30
処 理 水	Mn^{2+} (mg/L)	<1	<1	1.6
	Cd^{2+} (mg/L)	0.5	<0.1	<0.1
汚泥量(mg/L)		70	70	70

【0026】表4から、中和槽で残留塩素が存在する場合（ORP 750 mV）、処理水のマンガンイオンは1 mg/L以下であったが、カドミウムはまったく除去されなかった。残留塩素と亜硫酸イオンが存在しない場合（ORP 350 mV）、処理水のマンガンイオンは1 mg/L以下、カドミウムも0.1 mg/L以下となった。亜硫酸イオンが過剰の場合（ORP 170 mV）、カドミウムは0.1 mg/L以下に除去された。しかしマンガンイオンは1.6 mg/Lとなったが、処理水規制値10 mg/L以下は達成することができた。

【0027】

【発明の効果】以上の構成によって、本発明は次の効果が得られる。中性から弱アルカリ性領域で脱硫排水中の

マンガンイオンおよび重金属を容易に効率良く、除去することができる。また、処理水のマンガン濃度が低く安定して得られる。脱硫排水中のマグネシウムイオンが、水酸化マグネシウムとなって析出することがないため、汚泥発生量がすくなくて済む。

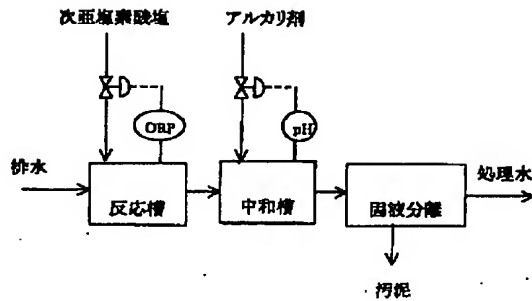
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排水処理方法の一実施態様の系統図である。

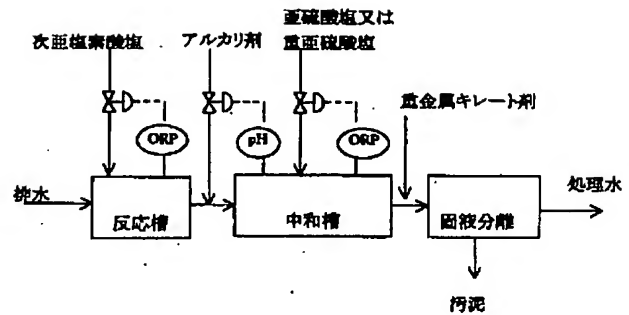
【図2】本発明に係る排水処理方法の他の一実施態様の系統図である。

【図3】本発明に係る排水処理方法のさらに他の一実施態様の系統図である。

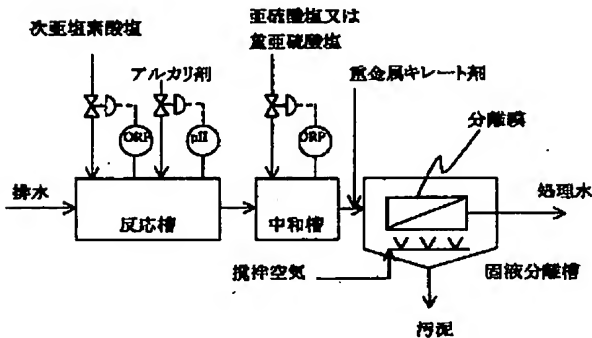
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷C 0 2 F 1/64
1/72

識別記号

F I

B 0 1 D 53/34

テーマコード(参考)

Z A B

- (72) 発明者 越智 英次
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三
菱重工業株式会社内
- (72) 発明者 篠田 岳男
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三
菱重工業株式会社内
- (72) 発明者 沖野 進
広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
三菱重工業株式会社広島研究所内
- (72) 発明者 神吉 秀起
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目 1 番 16 号
株式会社神菱ハイテック内
- (72) 発明者 馬場 博
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目 1 番 16 号
株式会社神菱ハイテック内

- (72) 発明者 伊藤 哲也
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目 1 番 16 号
株式会社神菱ハイテック内

F ターム(参考) 4D002 AA02 AA28 AC01 BA02 CA01
CA20 DA02 DA03 DA05 DA12
DA16 DA37 DA61 DA70 EA05
FA03 GA01 GB02 GB09 GB20
HA10
4D006 GA07 HA93 KA02 KA42 KB13
KD03 KD08 KD30 KE15Q
KE15R MA02 PB08 PB27
4D025 AA09 AB21 AB22 AB23 AB25
BA17 CA03 DA05
4D038 AA08 AB63 AB66 AB69 AB87
BA04 BA06 BB09 BB13 BB17
BB18 BB20
4D050 AA13 AB52 AB55 AB60 BB06
BD06 BD08 CA09 CA13 CA16